

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

25.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

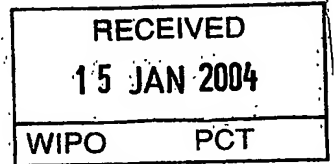
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 7 8 5
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 4 9 7 8 5]

出 願 人 共栄社化学株式会社
Applicant(s):

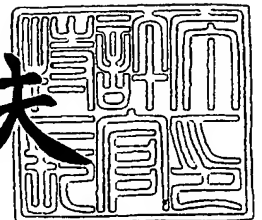


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 F140019P

【提出日】 平成14年12月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 18/00

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県奈良市西九条町 5 丁目 2 番地の 5 共栄社化学株式会社奈良研究所内

【氏名】 大田 達郎

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県奈良市西九条町 5 丁目 2 番地の 5 共栄社化学株式会社奈良研究所内

【氏名】 溝渕 治

【特許出願人】

【識別番号】 000162076

【氏名又は名称】 共栄社化学株式会社

【代表者】 片岡 清夫

【代理人】

【識別番号】 100088306

【弁理士】

【氏名又は名称】 小宮 良雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014719

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707424

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 ウレタン樹脂組成物
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオールと有機イソシアナートとを重縮合させたウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基がブロック化剤で保護されているブロック化ウレタンプレポリマー中に、アクリル系重合体が均一に分散して含まれていることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項 2】 該ブロック化ウレタンプレポリマーと、該アクリル系重合体との重量比が 1 0 0 / 0 . 2 ~ 6 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】 該ブロック化剤は、オキシム、第二アミン、フェノール、アルコール、および水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種類の剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 4】 該ポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、および（メタ）アクリル酸エステル共重合ポリオールから選ばれる少なくとも 1 種類のポリオールであって、その水酸基当量が 5 0 ~ 2 , 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 に記載のウレタン樹脂組成物。

【請求項 5】 該有機イソシアナートは、芳香族ジイソシアナート、鎖状脂肪族ジイソシアナート、および環状脂肪族ジイソシアナートから選ばれる少なくとも 1 種類のイソシアナートの単量体または多量体であることを特徴とする請求項 1 のウレタン樹脂組成物。

【請求項 6】 該アクリル系重合体は、（メタ）アクリル酸エステル、または（メタ）アクリル酸エステルと、不飽和カルボン酸、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレイン酸エステル、およびフマル酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種類のビニル基含有化合物との共重合体であることを特徴とする請求項 1 のウレタン樹脂組成物。

【請求項 7】 該ブロック化ウレタンプレポリマーの平均分子量が 1 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 のウレタン樹脂組成物。

【請求項 8】 該アクリル系重合体の平均分子量が 2 , 0 0 0 ~ 4 , 0 0 0

、000、重合度が20～40,000であることを特徴とするウレタン樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1に記載のウレタン樹脂組成物と、アクリル樹脂微粉末とを含むことを特徴とする塗料用の熱硬化性プラスチック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば自動車の車体基材の塗料に添加して用いられ、塗料の接着性、柔軟性や伸び性等の物性を改善するためのウレタン樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の車体基材であるプレス鉄板の塗装は、シーリング塗料や耐チップング塗料のような下地塗料で下地を形成した上に、上塗り塗装が施されている。

【0003】

従来、例えば特開平5-65450号公報に記載されたように、下地塗料としてポリ塩化ビニル樹脂を含有する、プラスチックが汎用されていた。ポリ塩化ビニル樹脂は、柔軟性、伸び性、抗張力、難燃性、接着性等の物性が優れているので、これを含有するプラスチックで形成された塗装被膜も同様にこれらの物性が優れている。しかし、ポリ塩化ビニル樹脂は、焼却時に塩化水素やダイオキシン等の有害物質を発生するといわれている。

【0004】

そのため、ポリ塩化ビニル樹脂系塗料の代替として、水系エマルジョン樹脂、水性樹脂、またはウレタン樹脂を含有する組成物の塗料が検討されている。しかし、ポリ塩化ビニル樹脂系塗料と比較し、シーリング性、耐チップング性を充分満たし、かつ充分な接着性を有する塗膜を与える塗料は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記の課題を解決する為になされたもので、下地塗料に添加して用いられ、下地塗料で形成される塗装被膜の柔軟性、伸び性、抗張力、接着性等の

物性を改質でき、特にナット落下試験のような弱い衝撃が連続する摩擦による界面破壊特性を改良でき、簡便に調製できるウレタン樹脂組成物、さらにはウレタン樹脂組成物を使用した熱硬化性プラスチックを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記の目的を達成するためになされた本発明のウレタン樹脂組成物は、ポリオールと有機イソシアナートとを重縮合させたウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基がブロック化剤で保護されているブロック化ウレタンプレポリマー中に、アクリル系重合体が均一に分散して含まれている。

【0007】

同じく前記の目的を達成する本発明の塗料用の熱硬化性プラスチックは、前記のウレタン樹脂組成物とアクリル樹脂微粉末とを含んでいる。

【0008】

このウレタン樹脂組成物を加熱すると、ウレタンプレポリマーとブロック化剤とに分解する。複数のウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基が架橋結合して網目状に重合し、そのネットワークにアクリル系重合体を取り込まれて内包された状態となる。

【0009】

そのため、このウレタン樹脂組成物とアクリル樹脂微粉末との熱硬化性プラスチックを含む塗料は、加熱硬化するとウレタンのネットワークに取り込まれたアクリル系重合体と、アクリル樹脂微粉末とが相溶するから、塗装被膜の柔軟性、伸び性、抗張力、難燃性、および接着性が優れたものとなる。特に繰り返しの耐摩擦特性が優れている。また、アクリル樹脂微粉末の量を大幅に減らしても良好な塗膜を形成することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明のウレタン樹脂組成物で使用されるブロック化剤は、オキシム、第二アミン、フェノール、アルコール、または水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルであることが好ましい。具体的には、オキシムとしてアセトオキシムのようなア

ルドオキシム、メチルエチルケトオキシムやメチルイソブチルオキシムのようなケトオキシム類が挙げられ、第二アミンとしては、ジブチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミンのような第二級アルキルアミンが挙げられる。フェノール類として、アルキルフェノール、ヒドロキシ安息香酸エステルが挙げられ、アルコール類としては、アルキルアルコールが挙げられ、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして、 β -ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（ライトエステル：共栄社化学株式会社の商品名）、エポキシエステルが挙げられる。

【0011】

このブロック化剤は、ウレタンプレポリマーを構成する有機イソシアナートの種類に応じて、またはウレタン樹脂組成物を添加した塗料用プラスチックによる被膜を形成するための加熱処理温度に応じて適宜選択されるが、メチルエチルケトオキシム、ジシクロヘキシルアミンであると一層好ましい。

【0012】

ウレタンプレポリマーを形成するポリオールは、ポリエーテルポリオールである。ポリエーテルポリオールとして、低分子アルコールや低分子アミン、フェノールのような2～5個の活性水素含有官能基を有する低分子化合物に、炭素数2～6のアルキレンオキサイドが付加した付加物が挙げられる。低分子アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ひまし油、及びこれらの誘導体が好ましく、ネオペンチルグリコール、グリセリン、ジグリセリンであると一層好ましい。低分子アミンとしては、モノエタノールアミンやジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアルカノールアミン；エチレンジアミンやジエレントリアミン、トリエチレンテトラミンのような脂肪族ポリアミン；これら脂肪族ポリアミンのn-アルキル基置換体、これら脂肪族ポリアミンのアリル基置換体；トリレンジアミンのような芳香族ポリアミンのn-アルキル基置換体、芳香族ポリアミンのアリル基置換体；ピペリジンやN-アミノエチルピペリジンのような複素環ポリアミン；エチレンジア

ミンやジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンのような脂肪族ポリアミンへのアルキレンオキシドの付加物が好ましく、中でも脂肪族ポリアミン1当量へのプロピレンオキシド0.1～16当量の付加物がなお一層好ましい。低分子アミンは、これらの混合物であっても良い。フェノールは、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、及びビスフェノールであることが好ましい。アルキレンオキシドは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドのいずれか、またはこれらの二種以上の混合物が好ましく、プロピレンオキシドを50重量%以上含有する混合物であると一層好ましい。二種以上のアルキレンオキシドの混合物を用いると、低分子ポリオール等の低分子化合物に、ランダム重合、またはブロック重合したポリオールが得られる。

【0013】

またポリオールは、ポリエステルポリオールであっても良い。ポリエステルポリオールとして、ジカルボン酸、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライドのいずれかのジカルボン酸の誘導体と、グリセリン、ジグリセリン、プロピレングリコールのような低分子ポリオール、好ましくはグリセリンやジグリセリンを重縮合させたポリエステルポリオール；このジカルボン酸の誘導体が、アルキレンオキシドに重付加した重付加物； ϵ -カプロラクトンや、 δ -バレロラクTONのようなラクTONを、前記の低分子ポリオールで開環重合させたポリラクTONポリオールエステルが挙げられる。ジカルボン酸は、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸のような脂肪族ジカルボン酸、またはその酸無水物；テレフタル酸、イソフタル酸のような芳香族ジカルボン酸、またはその酸無水物が好ましく、脂肪族ジカルボン酸であると一層好ましく、アジピン酸であるとなお一層好ましい。

【0014】

さらにポリオールは、(メタ)アクリル酸エステル共重合ポリオールであっても良い。(メタ)アクリル酸エステル共重合ポリオールは、例えば、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルと、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(

メタ) アクリル酸tert-ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシルのような(メタ) アクリル酸の誘導体とが共重合したものである。

【0015】

これらのポリオールは、前記のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、(メタ) アクリル酸エステル共重合ポリオールを複数混合して用いても良い。

【0016】

これらのポリオールは、水酸基当量、すなわちポリオールの平均分子量を、分子中の平均水酸基数で除した水酸基一個あたりの分子量が、50～2,000であると好ましい。水酸基当量が50未満であると、ウレタン樹脂組成物にアクリル樹脂微粉末が添加されたプラスチックを加熱し硬化させた塗装被膜は、結晶性が高くなって柔軟性が低くなってしまう。水酸基当量が2,000より大きいと、塗装被膜の強度が著しく低下してしまう。水酸基当量が100～1,500であると一層好ましい。

【0017】

ウレタンプレポリマーを形成する有機イソシアナートは、芳香族ジイソシアナート、鎖状脂肪族ジイソシアナート、及び環状脂肪族ジイソシアナートの少なくともいずれかの単量体、または多量体であることが好ましい。芳香族ジイソシアナートは、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメライズジフェニルメタンジイソシアナート、ウレタン変性ジフェニルメタンジイソシアナート、変性ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナート、トリフェニルメタンジイソシアナート、トルイジンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ジフェニルスルホンジイソシアナートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアナート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアナートであると特に好ましい。鎖状脂肪族ジイソシアナートはヘキサメチレンジイソシアナート、

トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが挙げられる。環状脂肪族ジイソシアナートは、水添ジフェニルメタレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、3-イソシアナートメチル-3, 5, 5-トリエチルシクロヘキシルイソシアナートが挙げられる。有機イソシアナートは、芳香族ジイソシアナートと鎖状脂肪族ジイソシアナートや環状脂肪族ジイソシアナートとの、各単量体の混合物であっても良い。有機イソシアナートは、芳香族ジイソシアナート、鎖状脂肪族ジイソシアナート及び環状脂肪族ジイソシアナートのいずれかから選ばれ、または任意比の混合物から選ばれる。ウレタン変性体、二量体、三量体、カルボジイミド変性、アロハネート変性体、ウレア変性体、またはビュレット変性体のような有機イソシアナート多量体であっても良い。

【0018】

ポリオール及び有機イソシアナートを重縮合させてウレタンプレポリマーを調製する際、ポリオールがその水酸基の1当量に対し、有機イソシアナートがそのイソシアナート基の1.2～2.0当量、好ましくは1.5～2.0当量となるモル比で用いられると好ましい。ウレタンプレポリマーの平均分子量を残存するイソシアナート基の平均数で除したイソシアナート当量は、200～3,000であることが好ましい。イソシアナート当量が200未満であると、ウレタン樹脂組成物にアクリル樹脂微粉末が添加されたプラスチックを加熱し、硬化させた塗装被膜が硬くて脆くなり、一方3,000を越えると塗装被膜の接着性が悪くなる。イソシアナート当量が300～1,500であると一層好ましい。また、ウレタンプレポリマー中のNCO%（-NCO基1つに対するプレポリマー分子量中に占める-NCO基の分子量の割合）は、1.0～20%である事が好ましく、2.0～10%であると一層好ましい。

【0019】

ブロック化ウレタンプレポリマー中のアクリル系重合体は、ブロック化ウレタンプレポリマー中でアクリル系重合体を合成する。または予めポリオール中でアクリル系重合体を合成後、ウレタンプレポリマーを合成しブロック化する。もしくは、ウレタンプレポリマーの合成時、アクリル系重合体を添加、溶解し、ブロック化する方法があり、いずれの方法で合成しても良い。

【0020】

アクリル系重合体を形成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸、マレイン酸等の不飽和基含有カルボン酸類；ジエチルマレート、ジブチルマレート等のマレイン酸エステル類；ジエチルフマレート、ジブチルフマレート等のフマル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類等が挙げられる。

【0021】

ウレタン樹脂組成物は、ブロック化ウレタンプレポリマー100重量部に対して、アクリル系重合体が0.2～60重量部含まれていることが好ましく、さらに1.0～20重量部であると一層好ましい。

【0022】

ブロック化ウレタンプレポリマーの平均分子量が、1,000～500,000であることが好ましい。

【0023】

アクリル系重合体の平均分子量は、2,000～4,000,000であり、その重合度は20～40,000である。特に好ましくは、平均分子量3,000～1,000,000である。

【0024】

ウレタン樹脂組成物は、自己架橋型として作用するものであるが、架橋剤としてポリオール類を添加しても良い。ポリオール類としては、ウレタンプレポリマーに使用されるポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールが使用できる。中でも低級アルキルアミンにアルキレンオキシドを付加したアミノポリエーテルポリオールが好ましい。その水酸基当量は、10～1,000であることが好ましく、ウレタンプレポリマー中のNCO当量の0.5～1.2倍当量の範囲で添加されることが好ましい。

【0025】

塗料用の熱硬化性プラスチックは、ウレタン樹脂組成物とアクリル樹脂微粉末とを含み、アクリル樹脂微粉末 1 0 0 重量部に対して、ウレタン樹脂組成物が 5 ～ 2 5 0 重量部であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

アクリル樹脂微粉末は、例えば（メタ）アクリル酸エステルが不飽和基含有カルボン酸またはそのエステルまたはビニルエーテルを共重合したアクリル樹脂、（メタ）アクリル酸エステルが重合したアクリル樹脂からなる微粉末である。これらのアクリル樹脂は、平均分子量が 5 0, 0 0 0 ～ 4, 0 0 0, 0 0 0、ガラス転移温度（ T_g ）が 2 0 ～ 1 2 0 °C であることが好ましい。その粒径は、3 0 μm 以下であることが好ましい。尚、このアクリル樹脂微粉末は、ウレタン樹脂組成物中で使用されるアクリル系重合体と同一または異なっても良い。

【 0 0 2 7 】

塗料用の熱硬化性プラスチックは、硬化剤、硬化触媒、可塑剤、溶剤、充填剤、安定剤、難燃剤、発泡剤のような添加剤を含んでも良い。硬化剤は、アジピン酸ジヒドラジド（ADH）、セバシン酸ジヒドラジドのような酸ヒドラジド系硬化剤；ジシアンジアミド、*n*-ブチルジシアンジアミドのようなジシアンジアミド系硬化剤；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びヘキサメチレンジアミンのいずれかと、ノボラックフェノールとの付加物が挙げられ、より具体的には、アミキュアー（登録商標）PN-23、同MY-24、同PN-D、同MY-D、同PN-H（いずれも味の素株式会社）；フジキュアー（登録商標）FXE-1000、同FXR-1030（いずれも富士化成工業株式会社）；アジピン酸ジヒドラジド（ADH）、ステアリン酸ジヒドラジド（SDH）（いずれも日本ヒドラジン株式会社）が挙げられる。硬化剤は、ウレタン樹脂組成物の貯蔵安定性や硬化性、またはそれを硬化させた塗装被膜の融点やガラス転移温度（ T_g ）のような物性に応じ適宜選択される。硬化性触媒は、ウレタン化触媒として通常使用されているジブチル錫ジラウレート、モノブチル錫オクトエートのような錫触媒であると、架橋性や硬化性が一層向上するので好ましい。尚、これらの添加剤は、予めウレタン樹脂組成物に添加されても良い。

【 0 0 2 8 】

この熱硬化性プラスチックを塗布し加熱すると、硬化して塗装被膜が形成される。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を適用するウレタン樹脂組成物、それを含有し塗装被膜を形成するためのプラスチックについて、詳細に説明する。

【0030】

ポリエーテルポリオールとしてグリセリンのプロピレンオキサイド付加物、有機イソシアナートとして2, 4-トリレンジイソシアナートと、アクリル系重合体として(メタ)アクリル酸エステルの重合体、ブロック化剤としてメチルエチルケトオキシム、架橋剤としてエチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物を用いて、ウレタン樹脂組成物を調製した例により説明する。

【0031】

グリセリンのプロピレンオキサイド付加物(MW: 3, 000)と2, 4-トリレンジイソシアナートと(メタ)アクリル酸エステルの重合体(MW: 100, 000)を仕込み、40~120℃、好ましくは40~90℃、で加熱攪拌し、末端にイソシアナート基が付加しているウレタンプレポリマーが得られる。尚、反応促進のため触媒としてジブチル錫ジラウレート、モノブチル錫オクトエート、のような有機錫化合物、トリエチルアミンやトリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミンのような第三級アミンを用いても良い。

【0032】

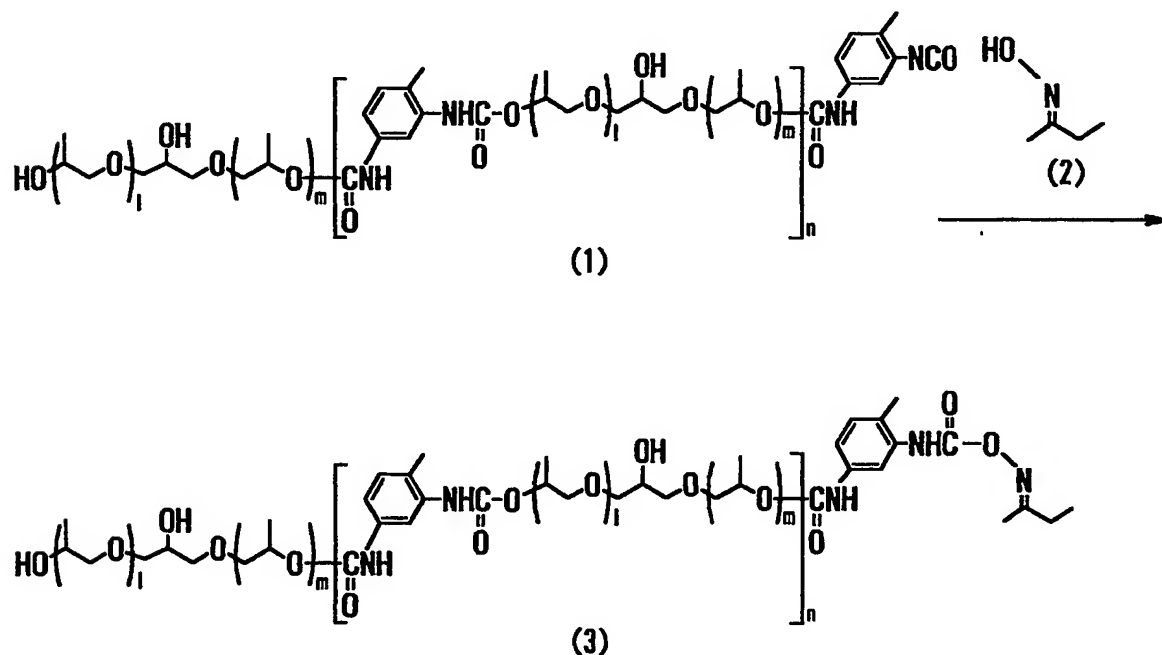
またはグリセリンのプロピレンオキサイド付加物(MW: 3, 000)と、(メタ)アクリル酸エステルなどの不飽和化合物を仕込み、重合開始剤としてAIBN(2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル)を使用して、40~120℃にて窒素ガスを通じながらアクリル系重合体を合成する。次に2, 4-トリレンジイソシアナートを仕込み、40~120℃、好ましくは40~90℃で加熱攪拌し、末端にイソシアナート基が付加しているウレタンプレポリマーが得られる。尚、前記と同様に反応促進の触媒を使用しても良い。

【0033】

このウレタンプレポリマーに、ブロック化剤であるメチルエチルケトオキシムと架橋剤であるエチレンジアミンのプロピレンオキサイド付加物を加え、同温度で加熱攪拌する。ウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基のうち50～100%をブロック化剤と反応させると、ブロック化ウレタンプレポリマーが得られる。尚、ブロック化ウレタンプレポリマーは、末端イソシアナート基が全てブロック化剤で保護されていても良く、末端イソシアナート基の一部がブロック化剤で保護され、一部が架橋剤で予め架橋されていても良い。下記化学反応式〔I〕には、ウレタンプレポリマー（1）の末端イソシアネート基が全てメチルエチルケトオキシム（2）で保護されてブロック化ウレタンプレポリマー（3）が生成した例を示している。

【0034】

【化1】



.....〔I〕

【0035】

これによりブロック化ウレタンプレポリマー中にアクリル系重合体が均一に分散したウレタン樹脂組成物が得られる。

【0036】



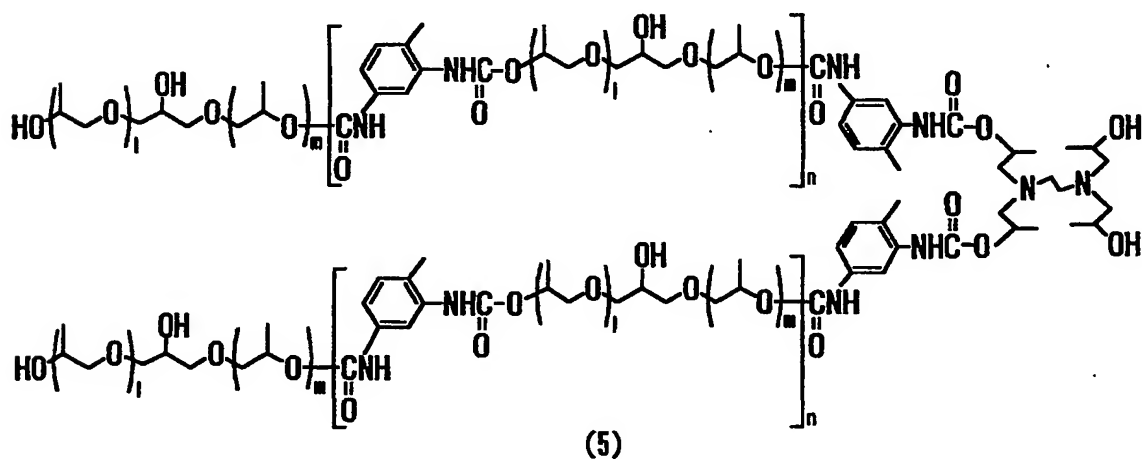
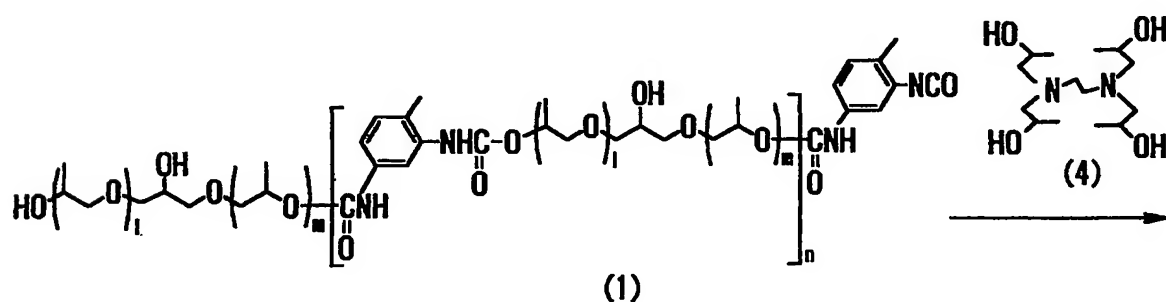
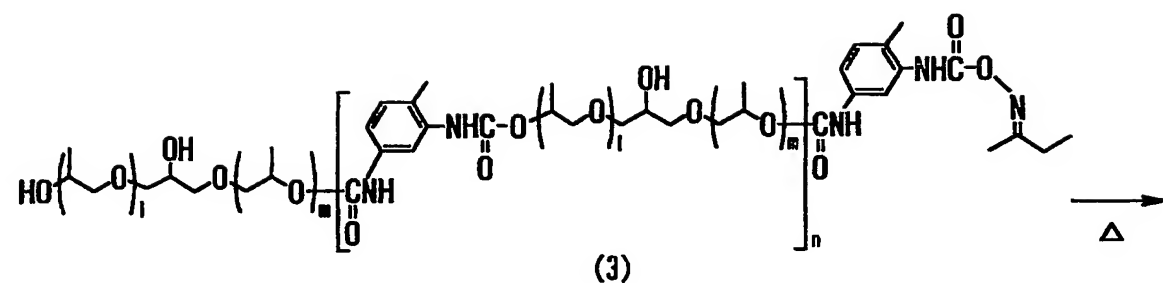
このウレタン樹脂組成物に、アクリル樹脂微粉末と、必要に応じて硬化剤等の添加剤とを加え、混練し、塗料用の熱硬化性プラスチックを得る。

【0 0 3 7】

この塗料用熱硬化性プラスチックを塗布し、110～130℃程度で、30分間程度加熱処理する。すると、下記化学反応式〔I I〕で示すように、ブロック化ウレタンプレポリマー（3）が分解して、メチルエチルケトンオキシムが熱分解し、ウレタンプレポリマー（1）の末端イソシアナート基を再生する。この末端イソシアナート基に架橋剤（4）が反応して架橋し、一部架橋化合物（5）が生成する。

【0 0 3 8】

【化2】



.....【11】

【0039】

架橋化合物（5）にさらに順次架橋が形成される。すると均一に分散した状態のアクリル系重合体を内包しつつ、強固な網目構造の重合体となる。この塗装被膜は、柔軟性、伸び性、抗張力、難燃性、接着性、などの優れた物性を有する。

【0040】

以下に、本発明を適用するウレタン樹脂組成物を作成した例を調製例 1～12 に、本発明を適用外のウレタン樹脂組成物を調製した例を比較調製例 1～4 に示す。

【0041】

(調製例 1)

攪拌機、温度計、及び窒素導入管の付いたフラスコに、2, 4-トリレンジイソシアナート 174 重量部、グリセリン 1 当量にプロピレンオキサイド 50 当量が付加した平均分子量 3, 000 のポリエーテルポリオール 1, 000 重量部、平均分子量 200, 000、 T_g : 70℃のアクリル系重合体 140 重量部、ジブチル錫ジラウレート 0.3 重量部を加え、窒素気流下、内温 45～90℃で攪拌、反応させ、ウレタンプレポリマーを合成した。次に、この反応混合物に、ブロック化剤であるメチルエチルケトオキシム 78.3 重量部 (90%当量) を 35～45℃で滴下して反応させ、ブロック化ウレタンプレポリマーを合成した。この反応混合物に、エチレンジアミン 1 当量にプロピレンオキサイド 4 当量付加させたアミノポリエーテルポリオール 73 重量部を添加し、50～80℃で加熱攪拌した。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき 2260 cm^{-1} のイソシアナート基の吸収ピークが観測されなくなるまで反応し、一部の架橋しているブロック化ウレタンプレポリマーが含まれている樹脂組成物を得た。

【0042】

(調製例 2)

攪拌機、温度計、及び窒素導入管の付いたフラスコに、調製例 1 で用いたグリセリン 1 当量にプロピレンオキサイド 50 当量が付加した平均分子量 3, 000 のポリエーテルポリオール 1, 000 重量部とメチルメタクリレート 126 重量部、*n*-ブチルメタクリレート、63 重量部、イソブチルメタクリレート 126 重量部を仕込み、AIBN (2, 2'-アゾイソブチロニトリル) 0.5 重量部を添加して 40～120℃にて、窒素気流中でアクリル系重合体を合成する。次に、2, 4-トリレンジイソシアナート 174 重量部とジブチル錫ジラウレート 0.3 重量部を仕込み、40～90℃にて反応、ウレタンプレポリマーを合成する。次に、メチルエチルケトオキシム 78.3 重量部 (90%当量) を 35～4

5℃にて滴下、反応させ、ブロック化ウレタンプレポリマーを合成する。この反応混合物に、エチレンジアミンにプロピレンオキサイド4当量を付加させたアミノポリエーテルポリオール73重量部を添加し、50～80℃で加熱撹拌した。反応混合物を赤外吸収スペクトル測定したとき 2260 cm^{-1} のイソシアナート基の吸収が観測できなくなるまで反応し、一部架橋しているブロック化ウレタンプレポリマーが含まれている樹脂組成物を得た。

【0043】

(調製例3)

調製例1において合成したアクリル系重合体入り、ウレタンプレポリマーに、メチルエチルケトオキシム87重量部(100%当量)を35～45℃にて滴下、反応させる。この反応混合物の赤外吸収スペクトルを測定し、 2260 cm^{-1} のイソシアナート基の吸収が観測できなくなるまで反応する。このブロック化ウレタンプレポリマーにエチレンジアミンにプロピレンオキサイド4当量を付加させたアミノポリエーテルポリオール73重量部を添加したウレタン樹脂組成物を得た。

【0044】

(調製例4)

調製例2において合成したアクリル系重合体入りウレタンプレポリマーに、メチルエチルケトオキシム87重量部(100%当量)を35～45℃にて滴下、反応させる。この反応混合物の赤外吸収スペクトルを測定し、 2260 cm^{-1} のイソシアナート基の吸収が観測できなくなるまで反応する。このブロック化ウレタンプレポリマーに、エチレンジアミンにプロピレンオキサイド4当量を付加させたアミノポリエーテルポリオール73重量部を添加したウレタン樹脂組成物を得た。

【0045】

(調製例5)

調製例1で用いたグリセリンにプロピレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオールに代えて、グリセリンに δ -バレロラク톤を開環重合した平均分子量が3,000のポリエステルポリオールを用いたこと以外は、調製例1と同様

にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0046】

(調製例 6)

調製例 2 で用いたグリセリンにプロピレンオキサイドが付加したポリエーテルポリオールに代えて、グリセリンに δ -バレロラク톤を開環重合した平均分子量が 3,000 のポリエステルポリオールを用いたこと以外は、調製例 2 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0047】

(調製例 7)

調製例 1 で用いた、メチルエチルケトオキシムに代えて、ジシクロヘキシルアミンを用いたこと以外は、調製例 1 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0048】

(調製例 8)

調製例 2 で用いた、メチルエチルケトオキシムに代えて、ジシクロヘキシルアミンを用いたこと以外は、調製例 2 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0049】

(調製例 9)

調製例 1 で用いた 2,4-トリレンジイソシアナートに代えて、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートの混合物を用いたこと以外は、調製例 1 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0050】

(調製例 10)

調製例 2 で用いた 2,4-トリレンジイソシアナートに代えて、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート及び 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートの混合物を用いたこと以外は、調製例 2 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0051】

(調製例 11)

調製例 3 の架橋剤であるアミノポリエーテルポリオールを用いなかったこと以外は、調製例 3 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 2】

(調製例 1 2)

調製例 4 の架橋剤であるアミノポリエーテルポリオールを用いなかったこと以外は、調製例 4 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 3】

(比較調製例 1)

調製例 1 で用いたアクリル系重合体を用いなかったこと以外は、調製例 1 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 4】

(比較調製例 2)

調製例 3 において、アクリル系重合体を用いなかったこと以外は、調製例 3 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 5】

(比較調製例 3)

調製例 3 において、アクリル系重合体と、架橋剤であるアミノポリエーテルポリオールとを用いなかったこと以外は、調製例 3 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 6】

(比較調製例 4)

調製例 5 においてアクリル系重合体を用いなかったこと以外は、調製例 5 と同様にしてウレタン樹脂組成物を得た。

【0 0 5 7】

(実施例 1 ～ 1 2, 及び比較例 1 ～ 4)

それぞれ調製例 1 ～ 1 2、及び比較調製例 1 ～ 4 で調製したウレタン樹脂組成物 1 0 重量部と、アクリル樹脂微粉末としてゼオン F-3 4 0 (日本ゼオン(株)製アクリル樹脂) 2 4 重量部、可塑剤としてジイソノニルフタレート (D I N P) 3 6 重量部、充填剤として炭酸カルシウムであるカルシーズ P L-1 0 (神島

化学工業(株)製) 40重量部、架橋触媒としてジブチル錫ジラウレート (DBTL) である S-CAT-1 (三共有機合成(株)製) 0.1重量部、潜在性硬化剤としてアジピン酸ジヒドラジド (ADH) 0.2重量部とを混練機に仕込み、30分間混練、脱泡して、それぞれ実施例1~12、及び比較例1~4の塗料用熱硬化性プラスチックを調製した。

【0058】

実施例1~12、及び比較例1~4の塗料用熱硬化性プラスチックについて、貯蔵安定試験を行った。また、これらプラスチックをカチオン塗装鋼板に塗布し、加熱、硬化させて形成した塗装被膜について、接着強度試験、耐水接着強度試験、常温及び-30℃での伸び率試験、及び吸湿発泡試験を行った。

【0059】

(貯蔵安定性試験)

各々の塗料用熱硬化性プラスチックについて、BH型粘度計を用いて25℃での粘度を測定した。その後、各々のプラスチックを35℃で10日間貯蔵した後、再び25℃での粘度を測定した。貯蔵後の増粘率が30%未満のものを○、30%以上のものを×とする二段階で評価した。その結果を表1に示す。

【0060】

(接着強度試験)

各々の塗料用熱硬化性プラスチックを、50~100mm四方で厚さ0.5mmになるように、基材であるカチオン塗装鋼板に塗布して、120℃で30分間加熱処理した後、常温で1日間開放乾燥して試験片とした。この試験片を60°に傾け、その表面の直径4cmの円内に、直径6mm厚さ3mmのナットを30秒内に落下させる。ナットによって塗布被膜の表面が剥がれたり、塗布面が浮いたり、または擦り切れたりして、カチオン塗装面が露出するまで、ナットの落下を繰り返し行った時のナット総重量を接着強度値とする。接着強度値が40Kg以上の強接着性のものを○、40Kg未満の弱接着性のものを×とする二段階で評価した。その結果を表1に示す。

【0061】

(耐水接着強度試験)

各々の塗料用熱硬化性プラスチックを、50～100mm四方で厚さ0.5mmのカチオン電着塗装鋼板である基材に塗布し、120℃で30分間、加熱処理した後、常温で1日間開放乾燥した試験片を40℃の水中に14日間浸漬した。これを取り出して水分を拭き取り、常温で1日間開放乾燥して試験片とした。耐水接着強度試験は、前記の接着強度試験と同様に行い、接着強度値が20Kg以上の強耐水接着性のものを○、20Kg未満の弱耐水接着性のものを×とする二段階で評価した。その結果を表1に示す。

【0062】

(25℃伸び率測定試験)

ガラス板に各々の塗料用熱硬化性プラスチックを膜厚1mmとなるように塗布し、120℃で30分間、加熱処理した後、常温で1日間開放乾燥し、ダンベル型に打ち抜き、試験片を作成した。これをレオメーター (Model: CR-2000D、または同CR-300 (Sun Scientific Co. LTD 社製)) を用いて、同温で恒温恒湿の状態での試験片の伸び率を測定した。伸び率が300%以上のものを○、250～299%のものを△、250%未満であったものを×とする三段階で評価した。その結果を表1に示す。

【0063】

(-30℃伸び率測定試験)

前記25℃伸び率測定試験と同様にして、試験片を作成した。その後、-30℃の雰囲気中での試験片の伸び率を同じレオメーターを用いて測定した。伸び率が75%以上のものを○、75%未満であったものを×とする二段階で評価した。その結果を表1に示す。

【0064】

(吸湿発砲試験)

カチオン電着塗装鋼板に、各々の塗料用熱硬化性プラスチックを縦50mm、横100mm、厚さ0.5mmに塗布して試験片とした。この試験片を30℃、湿度80%の雰囲気中に1日間曝露後、110℃で10分間の仮加熱、140℃で30分間の加熱処理を行った。得られた塗装被膜表面の発砲、フクレの有無を目視で観測した。発砲、フクレが認められなかったものを○、発砲、フクレが認



められたものを×とする二段階で評価した。その結果を表1に示した。

【0065】

【表 1】

表 1

				実施例												比較例			
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4
配合量 （重量部）	ウレタン樹脂組成物	調製例	1	10															
			2		10														
			3			10													
			4				10												
			5					10											
			6						10										
			7							10									
			8								10								
			9									10							
			10										10						
			11											10					
			12												10				
	比較調製例	1													10				
		2														10			
		3															10		
		4																10	
物性評価試験	アクリル樹脂微粉末	ゼオン F-340	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
		可塑剤	DINP	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	充填剤	カルソース p110	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
		架橋触媒	DBTL	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	潜在性硬化剤	ADH	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		貯蔵安定性試験	増粘率 (%)	18	18	22	23	25	28	28	25	20	21	12	10	22	22	18	25
	安定性良否		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	接着強度試験	接着強度 (kg)	54	62	48	50	44	48	42	44	51	55	41	40	40	34	14	31	
		接着の良否	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	
	耐水接着強度試験	接着強度 (kg)	36	37	28	30	26	26	23	26	29	34	26	24	25	19	4	16	
接着の良否		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×		
試験	25℃ 伸び率測定試験	伸び率 (%)	309	305	313	317	290	294	300	303	300	300	280	270	220	220	210	220	
		伸び性良否	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	△	△	×	×	×	×	
	-30℃ 伸び率測定試験	伸び率 (%)	106	109	110	116	89	93	85	91	101	100	78	81	60	60	70	61	
		伸び性良否	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	
吸湿発泡試験	発泡・フルの有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	
	良否	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	

【0066】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 12 の塗料用熱硬化性プラスチックは貯蔵安定性に優れ、それを加熱、硬化させた塗装被膜は接着性に優れ、伸び性や吸湿発砲性が良好であった。一方、比較例 1 ～ 4 のプラスチックを加熱、硬化させた塗装被膜は接着性、伸び性、吸湿発砲性が悪かった。

【0067】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように本発明のウレタン樹脂組成物は、ウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基が架橋結合して網目状に重合し、そのネットワークにアクリル系重合体を取り込まれて内包された状態となる。

【0068】

そのため、本発明のウレタン樹脂組成物とアクリル樹脂微粉末を含有する本発明の塗料用熱硬化性プラスチックに使用すると、比較的低温、短時間の加熱処理で簡便に金属塗装面、特にカチオン電着塗装面に強固に接着した被膜を形成することができる。更に、塗装被膜は優れた柔軟性、伸び性、抗張力、接着強度、及び耐久性を有している。また、この塗料用熱硬化性プラスチックは貯蔵安定性に優れている。

【0069】

本発明の塗料用熱硬化性プラスチックは、ポリ塩化ビニル樹脂含有プラスチックに代えて、自動車工業における車体の防錆、飛石の緩衝、及び防水の為に目地止め等を目的とした耐チップング塗料、コーティング塗料、シーリング剤として用いることができる。更に、既存のポリ塩化ビニル樹脂プラスチックの塗装設備や熱処理設備等をそのまま使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ポリ塩化ビニル樹脂を含まない下地塗料に添加して用いられ、下地塗料で形成された塗装被膜の柔軟性、伸び性、抗張力、接着性等の物性を改質でき、簡便に調製できるウレタン樹脂組成物、および塗料用熱硬化性プラスチックを提供する。

【解決手段】

ウレタン樹脂組成物は、ポリオール及び、有機イソシアナートを重縮合させたウレタンプレポリマーの末端イソシアナート基がブロック化剤で保護されたブロック化ウレタンプレポリマーを合成する際、アクリル系重合体を添加または合成することによって、ブロック化ウレタンプレポリマー中にアクリル系重合体が均一に分散して含まれている。塗料用熱硬化性プラスチックは、ウレタン樹脂組成物と、アクリル樹脂微粉末とを含有している。



特願 2 0 0 2 - 3 4 9 7 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 6 2 0 7 6]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 2 月 1 5 日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区谷町 9 丁目 1 番 1 8 号 住友生命谷町ビル
内

氏 名

共栄社化学株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 6 年 1 2 月 2 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 2 丁目 6 番 1 2 号 サンマリオン大
阪ビル

氏 名

共栄社化学株式会社